

16
66

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

5. WO 99/63047

Surfactant composition for detergent compositions

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Inventor: KUBOTA T; OKADA K; TAKAYA H; YAMAGUCHI S; YAMASHITA H

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
WO 9963047	A1	19991209	WO 99JP2982	A	19990603	C11D-017/06	200005 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98156493 A 19980604

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

WO 9963047	A1	J	37			
------------	----	---	----	--	--	--

Designated States (National): CN JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

Abstract (Basic): WO 9963047 A1

NOVELTY - A surfactant composition comprises:

- (a) a nonionic surfactant;
- (b) an anionic surfactant; and
- (c) a fixing agent for component (a)

DETAILED DESCRIPTION - A surfactant composition comprises:

- (a) a nonionic surfactant;
- (b) an anionic surfactant; and
- (c) a fixing agent for component (a)

The contents of (a), (b) and (c) are 100 pts wt., 0 approximately 300 pts wt. and 1 approximately 100 pts wt., respectively. The composition has the following properties:

(1) in the temperature range which is higher than the flowing point of the composition it has a viscosity of 10 Pa.s; and

(2) in the temperature range which is lower than the flowing point of the composition and higher than the m.pt. of (a) the composition has a penetration hardness of 100 g/cm² or greater.

USE - The invented composition is used as a component for the preparation of a non liquid surfactant composition.

ADVANTAGE - The composition improves hardness and prevents leaking of the surfactants of detergents compositions. The obtained detergent composition has excellent caking-resistance.

pp; 37 DwgNo 0/2



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C11D 17/06, 17/00, 1/83, 3/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/63047</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月9日(09.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02982</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月3日(03.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/156493 1998年6月4日(04.06.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岡田京子(OKADA, Kyoko)[JP/JP] 窪田輝夫(KUBOTA, Teruo)[JP/JP] 高谷 仁(TAKAYA, Hitoshi)[JP/JP] 山口 修(YAMAGUCHI, Shu)[JP/JP] 山下博之(YAMASHITA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: SURFACTANT COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 界面活性剤組成物</p> <p>(57) Abstract A surfactant composition which comprises: (a) a nonionic surfactant having a melting point at 30 °C or lower, (b) an anionic surfactant having a sulfonic acid group and (c) a fixing agent for component (a), wherein component (b) is compounded in an amount of 0 to 300 parts by weight relative to 100 parts by weight of component (a) and component (c) is compounded in an amount of 1 to 100 parts by weight relative to 100 parts by weight of component (a), and wherein the composition has (1) a temperature range which is higher than the flowing point of the surfactant composition and in which said composition has the viscosity of 10 Pa.s or less and (2) a temperature range which is lower than the flowing point of the surfactant composition and higher than the melting point of component (a) and in which said composition has a penetration hardness of 100 g/cm² or greater. The surfactant composition can be compounded as a component for a non-liquid surfactant composition.</p>		

(57)要約

本発明の界面活性剤組成物は、a) : 30℃以下に融点を有する非イオン性界面活性剤、b) : スルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤、及びc) : a)成分の固定化剤を含有する界面活性剤組成物であって、b)成分の配合量が、a)成分100重量部に対し0～300重量部で、c)成分の配合量が、a)成分100重量部に対し1～100重量部であり、かつ(1)界面活性剤組成物の流動点以上の温度で、該組成物の粘度が10Pa・s以下となる温度域を有し、(2)界面活性剤組成物の流動点より低くa)成分の融点より高い温度範囲において、該組成物の進入硬度が100g/cm²以上となる温度域を有する、非液状の洗剤組成物用として配合され得る界面活性剤組成物である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CN カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

界面活性剤組成物

技術分野

本発明は、非イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物に関する。さらに本発明は、該界面活性剤組成物を配合する非液状の洗剤組成物に関する。

背景技術

融点 30℃以下の非イオン性界面活性剤は、皮脂汚れの洗浄性能に優れる。しかし、該非イオン性界面活性剤は、常温では液状又はペースト状であるため、粉末洗剤をはじめとする非液状の洗剤に配合し難い。

上記問題点を解決する方法として、例えば、非イオン性界面活性剤を含有する洗剤スラリーを噴霧乾燥することで粉末化する方法がある。しかし、非イオン性界面活性剤の耐熱性及び粉末物性の低下の点で、多量の非イオン性界面活性剤を配合できず、十分な洗浄力が得られなかった。

また、非イオン性界面活性剤を含む組成物を粉体に担持させ、粉末洗剤を得る方法がある。この場合、該組成物は粉体への表面吸着や毛管力により担持されており、非イオン性界面活性剤のシミ出し性やケーキング性の点で問題がある。

特開昭 52-110710 号公報の粉末洗剤の製造方法では、主として室温で液状又は半固体状の非イオン性界面活性剤からなる界面活性剤組成物が開示されているが、非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制や耐ケーキング性の向上のための手段については何ら記載も示唆もされておらず、これを用いて洗剤粒子を製造した場合、品質上問題がある。

また、スルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤は、洗浄性能や起泡力に優れ、さらに安定性が高く、低価格である点からも非常に有用である。

洗浄性能の点から考えると、スルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤は泥汚れ等の親水性汚れに対し、特に高い洗浄性能を有する。従って、皮脂汚れの洗浄性能に優れる非イオン性界面活性剤とスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤を組み合わせることで、幅広い汚れに対し、高い洗浄性能を発揮することが可能となる。

また、一般に非イオン性界面活性剤は泡立ちが少ないため、起泡力に優れるスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤と併用することで望ましい泡立ち性を得ることができる。

特開昭63-110292号公報には、非イオン性界面活性剤とアルキルベンゼンスルホン酸塩又はアルキル硫酸塩及び水からなる、20～80℃の範囲で噴霧されうる易動性を持つ粉末洗剤の製造に用いられる活性剤組成物が開示されている。しかしながら、非イオン性界面活性剤とアルキルベンゼンスルホン酸塩との組み合わせでは、非イオン性界面活性剤のシミ出しを抑制できず、耐ケーキング性の低下が懸念される。また、アルキル硫酸塩を用いた場合には、硫酸エステル基の安定性に問題があり、増粘し易いことから輸送性が悪く、また、粉体原料との混合工程においては、粘着性が高いことから洗剤製造時の取り扱い性が悪い等の問題がある。

つまり、非液状洗剤の製造に用いる界面活性剤組成物としては、製造可能な温度範囲で十分に低い粘度を有し、かつ洗剤保存時の温度範囲で界面活性剤組成物が硬化することにより界面活性剤組成物を担持した非液状の洗剤組成物が非イオン性界面活性剤のシミ出しを起こさず、粉末洗剤組成物に用いた場合に粒子変形等によるケーキングが起こらないこと、という特性を併せ持つことが必要である。

発明の開示

従って本発明の課題は、非液状の洗剤組成物を製造する工程において、製造時

の温度範囲（好ましくは 90°C 以下）では容易に取り扱い得る十分に低い粘度を有し、一方、洗剤組成物の保存時の温度範囲では、非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制、かつ洗剤組成物強度の向上のために界面活性剤組成物が硬化する、という特性を併せ持つ界面活性剤組成物を提供することにある。さらに該界面活性剤組成物を配合してなる非イオン性界面活性剤のシミ出しが少なく、かつ洗剤組成物強度が高く耐ケーキング性に優れた洗剤組成物及びその製造方法を提供することにある。

即ち、本発明の要旨は、

〔1〕 a) 30°C 以下に融点を有する非イオン性界面活性剤、

b) スルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤、及び

c) a) 成分の固定化剤

を含有する界面活性剤組成物であって、b) 成分の配合量が、a) 成分100重量部に対し0～300重量部で、c) 成分の配合量が、a) 成分100重量部に対し1～100重量部であり、かつ

(1) 界面活性剤組成物の流動点以上の温度で、該組成物の粘度が $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下となる温度域を有し、

(2) 界面活性剤組成物の流動点より低くa) 成分の融点より高い温度範囲において、該組成物の進入硬度が $100\text{g}/\text{cm}^2$ 以上となる温度域を有する、非液状の洗剤組成物用として配合され得る界面活性剤組成物、

〔2〕 粘度が $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下となる温度にある前記〔1〕記載の界面活性剤組成物を、粉体原料と混合する工程を含む非液状の洗剤組成物の製造方法、に関するものである。

図面の簡単な説明

第1図は、界面活性剤組成物に関する、温度と進入硬度との関係を示すグラ

フである。図中、 t_a はa)成分の融点、 t_y は組成物(Y)の流動点、線xは組成物(X)のデータ、そして線yは組成物(Y)のデータを示す。

第2図は、界面活性剤組成物に関する、温度と進入硬度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

a)成分の非イオン性界面活性剤としては、その融点が 30°C 以下、好ましくは 25°C 以下、特に好ましくは 22°C 以下のものである。例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、アルキル(ポリオキシアルキレン)ポリグリコシド、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル(EPEノニオンと略記する。)等のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンアルキロール(脂肪酸)アミドが好ましいものとして例示される。

特に、炭素数10～14のアルコールにアルキレンオキシドを4～12モル(好ましくは6～10モル)付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。ここで、アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等が挙げられ、好ましくはエチレンオキシドである。また、溶解性、特に低温における溶解性の点から、かかるアルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、更に要すればエチレンオキシドがブロック重合又はランダム重合されてなる化合物も好ましい。その中でもEPEノニオンが好ましい。a)成分は単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。また、非イオン性界面活性剤は水溶液として用いてもよい。

融点は、FP800サーモシステムのメトラーFP81(Mettler Instrumente AG製)を用い、昇温速度 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定され

る。

b) 成分のスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤は、a) 成分の非イオン性界面活性剤と併用することで、望ましい泡立ち性や洗浄性能を得ることができる。b) 成分の配合量はa) 成分100重量部に対し0～300重量部であり、好ましくは1～300重量部、より好ましくは10～250重量部、さらに好ましくは20～200重量部、特に好ましくは30～180重量部である。b) 成分は単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。尚、b) 成分を配合しない場合であっても、非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制及び耐ケーキング性向上の効果は発揮される。

b) 成分としては、例えば、アルキル基の炭素数10～18、好ましくは炭素数12～16のアルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩等が好ましい。特に、望ましい泡立ち性や洗浄性能の点から、アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましい。さらに、b) 成分において、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン等が好ましく、特に洗剤組成物の粒子強度向上の点から、ナトリウム、カリウム塩が好ましい。

c) 成分はa) 成分の固定化剤である。本明細書において固定化剤とは、常温で液状又はペースト状の非イオン性界面活性剤の流動性を抑え、且つ該組成物が流動性を失った状態での進入硬度を著しく高めることができる基剤を意味する。例えば、第1図に示すように、a) 成分とb) 成分の混合物(組成物(X))は、温度の低下による進入硬度の上昇が小さい。一方、組成物(X)にc) 成分を添加した本発明の組成物(Y)は流動点より低く、a) 成分の融点より高い温度範囲で急激に該組成物の進入硬度が上昇する特徴を有するものである。c) 成分の配合量は、a) 成分100重量部に対し1～100重量部、より好ましくは5～50重量部、特に好ましくは5～30重量部である。

c) 成分としては下記に示す c-1) 成分及び c-2) 成分が例示できる。

c-1) 成分としては、カルボン酸基又はリン酸基を有する陰イオン性界面活性剤（但し、スルホン酸基を有するものを除く。）が挙げられ、具体的には、脂肪酸塩、ヒドロキシ脂肪酸塩、アルキルリン酸塩等の陰イオン性界面活性剤等が挙げられる。特に、炭素数 10～22 の脂肪酸もしくはヒドロキシ脂肪酸のナトリウム、カリウムのアルカリ金属塩、アルカノールアミン等のアミン塩から選ばれる 1 種以上が溶解性の点で好ましい。特に好ましくは、シミ出し抑制及び洗剤粒子強度の点で、炭素数 14～20 の飽和脂肪酸のナトリウム、カリウム塩から選ばれる 1 種以上である。

脂肪酸塩を用いる場合、平均の炭素数が少ないほど溶解性に優れるが、平均の炭素数が 10 未満では匂いの点で問題がある。したがって、脂肪酸塩の平均の炭素数は 10～18 が好ましく、より好ましくは 12～16、13～15 が特に好ましい。

脂肪酸塩を用いる場合、溶解性の点から、炭素数 20 以上の飽和脂肪酸塩の含有量は、脂肪酸塩中の好ましくは 10 重量%以下、より好ましくは 5 重量%以下である。また、脂肪酸塩を多量に配合すると溶解性が低下することから、c-1) 成分として脂肪酸塩を用いる場合の配合量は、a) 成分 100 重量部に対して 40 重量部以下が好ましく、より好ましくは 20 重量部以下である。

c-2) 成分としては、35℃以上の融点を有し、かつ a) 成分と相溶性を有する化合物である。例えば、分子量が 3000～30000 のポリオキシアルキレン型非イオン性化合物、分子量が 3000～30000 のポリエーテル系非イオン性化合物などから選ばれる 1 種以上が挙げられる。特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい例として挙げられ、中でも a) 成分の融点より高く、界面活性剤組成物の流動点よりも低い温度範囲で、該組成物の進入硬度を高める効果、及び流動点以上の温度で該組成物を減粘させる効果の向上の点で、分子量 3000～30000

(好ましくは5000～15000)のポリエチレングリコールがよい。ここでいう相溶性とは、a)成分の融点以上の温度のいずれかでa)成分とc-2)成分の混合物がよく混じり合い、分相しにくい性質をいう。従って、c-2)成分のa)成分への混合割合は、ハンドリング可能な範囲で適宜設定すれば良い。

c)成分としては、c-1)成分単独又はc-2)成分単独でも良く、c-1)成分とc-2)成分との混合物でも良い。取り分け、該混合物をc)成分として用いることは、シミ出し防止効果や耐ケーキング性をさらに向上させることができるため、特に好ましい。この場合、c-1)成分のc-2)成分に対する重量比は好ましくは10/1～1/10、より好ましくは8/1～1/8、特に好ましくは5/1～1/5である。

かかるa)成分、b)成分及びc)成分を含有する、本発明の界面活性剤組成物は、以下の性質を有するものである。

本発明の界面活性剤組成物は、製造上のハンドリング性の観点から、該組成物の流動点以上の温度で該組成物の粘度が10 Pa・s以下、好ましくは5 Pa・s以下、より好ましくは2 Pa・s以下となる温度域を有するものである。尚、界面活性剤組成物とベース顆粒(後述)とを混合する場合には、ベース顆粒への吸蔵を高める点で、特に好ましくは1 Pa・s以下、最も好ましくは0.5 Pa・s以下である。このような温度域としては、界面活性剤組成物の安定性の観点から、好ましくは90℃まで、より好ましくは80℃まで、特に好ましくは70℃までに存在するのが好ましい。ここで、粘度は、B型粘度計(TOKYO KEIKI社製 DVM-B形)、ローターNo. 3、60 r/minの条件で測定して求める。また、該条件での測定値が2 Pa・sを越え、測定不能となる場合は、ローターNo. 3、12 r/minの条件で測定して求める。

また、本発明の界面活性剤組成物は、該組成物の流動点より低くa)成分の融点より高い温度(非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制の適性範囲を広げる観点から、好ましくは25℃以上、より好ましくは30℃以上である。)範囲におい

て、該組成物の進入硬度が 100 g/cm^2 以上、好ましくは 300 g/cm^2 以上、特に好ましくは 800 g/cm^2 以上となる温度域を有する。流動点は、JIS K 2269の方法により測定される。

尚、c)成分を含有しない界面活性剤組成物は、a)成分の凝固に伴い、a)成分の融点近傍で進入硬度が上昇することがある。この場合は、温度上昇により非イオン性界面活性剤のシミ出しがあるため、実用上不具合を生じる。これに対して、c)成分を含有する本発明の界面活性剤組成物は、a)成分の融点よりも有意に高い温度域で進入硬度を上昇させるため、該温度域で界面活性剤組成物を硬化できると共に、保存時の温度範囲で非イオン性界面活性剤のシミ出しを抑制できることに意味がある。

進入硬度の測定方法は以下の通りである。

レオメーター (NRM-3002D、不動工業 (株) 製) と直径 8 mm 、底面積 0.5 cm^2 の円形アダプター (No. 3、 8ϕ) を用い、アダプターが界面活性剤組成物の内部に進入速度 20 mm/min で 20 mm 進入したときの荷重を円形アダプター底面積で除した値である。

さらに、本発明の界面活性剤組成物は、該組成物の流動点より低く a) 成分の融点より高い温度範囲において、進入硬度の変化率 (絶対値) が $10 \text{ g/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 以上となる温度域を有するものが、製造可能な温度域拡大の観点から好ましい。該変化率は、好ましくは $20 \text{ g/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $50 \text{ g/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 以上である。

本明細書において、進入硬度の変化率 (絶対値) は以下の方法で算出する (第2図参照)。即ち、a) 成分の融点より高く該界面活性剤組成物の流動点より低い温度範囲で、 5°C 間隔で進入硬度を測定する。但し、進入硬度が急激に変化する温度範囲では、適宜温度間隔を狭めて測定することが望ましい。次いで、温度 T_1 、 T_2 ($^\circ\text{C}$) での進入硬度 P_1 、 P_2 (g/cm^2) とすると、該変化率 ($\text{g/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$) は式 (1) で示される。

進入硬度の変化率 = $| (P_2 - P_1) / (T_2 - T_1) | \dots$ 式(1)

本発明の界面活性剤組成物を調製する混合方法は、例えば a) 成分、b) 成分及び c) 成分をそれぞれ単独で予め組成物の流動点以上の温度に昇温し、次いでこれらを混合攪拌して調製する方法 I、a) 成分、b) 成分、c) 成分のうち一部を予め混合した後、残りの成分を混合し、組成物の流動点以上の温度に昇温させて調製する方法 II、a) 成分、b) 成分及び c) 成分をまず、室温で混合し、次いで、混合を続けつつ界面活性剤組成物の流動点以上の温度に昇温させて調製する方法 III 等が挙げられる。好ましくは方法 I 又は方法 II、特に好ましくは方法 II である。

また、本発明の界面活性剤組成物には、d) 成分として水が含有されていても良い。特に、c) 成分が c-1) 成分を含有する場合、本発明の組成物には水が含有されていることが好ましい。中でも c) 成分として脂肪酸塩を用いる場合、水の添加は、a) 成分との相溶性が高まるので好適であり、また、該界面活性剤組成物の流動点以上の温度での減粘効果もあり、製造上のハンドリング性の点からも好適である。水の含有量は、好ましくは本発明の界面活性剤組成物の 5～25 重量%であり、より好ましくは 5～20 重量%、より好ましくは 9～15 重量%、更に好ましくは 10～14 重量%、特に好ましくは 10～13 重量%、最も好ましくは 10.5～12.5 重量%である。さらに、本発明の界面活性剤組成物には、例えば、b) 成分や c-1) 成分に該当しない陰イオン性界面活性剤、具体的にはアルコールの硫酸エステル塩やアルコールのエトキシレート化物の硫酸エステル塩が適宜含有されていても良い。また、陽イオン性界面活性剤や両イオン性界面活性剤等の界面活性剤、アクリル酸ポリマー若しくはアクリル酸マレイン酸コポリマーやカルボキシメチルセルロース等の再汚染防止剤、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸等の低分子量カルボン酸キレート剤の酸若しくはその塩、ソーダ灰、芒硝、亜硫酸塩等の無機粉末、蛍光増白剤等が適宜含有されていても良い。

b) 成分や c-1) 成分については、そのどちらか又は両方の成分を未中和の形で非イオン性界面活性剤と混合した後に、アルカリ中和して調製してもよい。本発明の界面活性剤組成物を用いて非液状の洗剤組成物を製造する場合、未中和物の一部を中和し、残りを粉体原料に担持させるときに中和してもよい。ただし、界面活性剤組成物中の未中和物は非イオン性界面活性剤の安定性の点で、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下である。b) 成分や c) 成分は高濃度のペースト又は水溶液の状態で用いてもよい。

非液状の洗剤組成物とは、例えば、ペースト状、ドウ状、粉末状あるいはそれらを加工して得られるシート状、タブレット状の形態のものを示す。その形態は、界面活性剤組成物と粉体原料の配合比を適宜変化させることによって所望の形態を得ることができる。

界面活性剤組成物の量に対して粉体原料の量を増やしていくことにより、洗剤組成物の形態はペースト状からドウ状、粉末状へと変化する。本発明の界面活性剤組成物100重量部に対して、粉体原料を20～2000重量部配合することによって、非液状の洗剤組成物を得ることができるが、概ね本発明の界面活性剤組成物100重量部に対して、粉体原料20～1000重量部配合することによってペースト状、粉体原料50～2000重量部配合することによってドウ状、粉体原料100～2000重量部配合することによって粉末状の形態をとり得る。

衣料用洗剤の最も一般的な形態は粉末状であり、粉末状の形態を得るためには、本発明の界面活性剤組成物100重量部に対して、粉体原料150～2000重量部配合することが好ましく、洗浄力の点から特に好ましくは200～1000重量部である。

粉末状の洗剤組成物を得る好適な製造方法は、以下の工程(A)を含んでなり、更に必要に応じて工程(B)を含んでもかまわない。

工程（Ａ）：粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下になる温度にある本発明の界面活性剤組成物を粉体原料と混合する工程。

工程（Ｂ）：工程（Ａ）で得られた混合物と微粉体とを混合し、粉末洗剤組成物の表面を該微粉体で被覆する工程。工程（Ｂ）は解砕が同時に進行する場合も含まれる。

該粉体原料とは、一般的に衣料用洗剤に用いられるビルダーであり、例えば、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖剤や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ剤、結晶性珪酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いずれも有する基剤等を意味する。また、１種以上の該ビルダー及び／又は洗剤組成物に一般的に用いられるその他の基剤、例えば、衣料用洗剤の分野で公知の界面活性剤、アクリル酸ポリマー若しくはアクリル酸マレイン酸コポリマーやカルボキシメチルセルロース等の再汚染防止剤、芒硝、亜硫酸塩等の無機粉末、蛍光増白剤等を適宜配合した水スラリーを乾燥したベース顆粒も粉体原料の一種である。

かかるベース顆粒を使用する場合、洗剤組成物の溶解性の点で、その量は好ましくは粉体原料の 60 重量％以上、より好ましくは 70 重量％以上、特に好ましくは 80 重量％以上である。但し、表面被覆剤を含む洗剤組成物の場合は、表面被覆剤の量を除いて算出する。

工程（Ａ）に用いる好適なベース顆粒の物性に関して、その嵩密度は、好ましくは $400\sim1000\text{ g/L}$ 、より好ましくは $500\sim800\text{ g/L}$ であり、その平均粒径は、好ましくは $150\sim500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $180\sim350\mu\text{m}$ である。嵩密度は、JIS K 3362の方法で測定する。平均粒径（ D_p ）は、JIS Z 8801に規定の篩を用いて求める。例えば、目開きが $2000\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ である９段の篩と受け皿を用い、ロータップマシン（HEIKO SEISAKUSHO製、タッピング： 156 回／分、ローリング： 290 回／分）に取り付け、 100 g の試料を 10 分間振動

して篩い分けを行った後、受け皿、 $125\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ 、 $2000\mu\text{m}$ の順番に受け皿及び各篩上に重量頻度を積算していくと、積算の重量頻度が50%以上となる最初の篩の目開きを $a\mu\text{m}$ とし、また $a\mu\text{m}$ よりも一段大きい篩の目開きを $b\mu\text{m}$ とした時、受け皿から $a\mu\text{m}$ の篩までの重量頻度の積算を $c\%$ 、また $a\mu\text{m}$ の篩上の重量頻度を $d\%$ とした場合、次式：

$$D_p = 10 \left(50 - (c - d / (\log b - \log a) \times \log b) \right) / (d / (\log b - \log a))$$

により求めることができる。

ベース顆粒はスラリー乾燥によって調製される。その乾燥方法として、例えば噴霧乾燥、凍結乾燥、薄膜乾燥、真空乾燥及び混練乾燥等が挙げられる。中でも生産性の点から噴霧乾燥が好ましい。また、乾燥後に粉碎・分級等を行ってベース顆粒としてもよい。

工程(A)で用いる混合機は例えば界面活性剤組成物を添加するためのノズルや混合機内の温度を制御するためにジャケットを備えたものが好ましい。

工程(A)において、本発明の界面活性剤組成物中にb)成分、c-1)成分の未中和物が含まれている場合は、粉体原料中のアルカリ成分と中和してもよい。

好適な混合時間(回分式の場合)及び平均滞留時間(連続式の場合)は、例えば1~20分間が好ましく、特に2~10分間が好ましい。

更に工程(B)を行うことにより、粉末洗剤組成物の流動性と耐ケーキング性を向上させることができる。また、工程(A)で得られた混合物が粉末状を呈していない場合に、工程(B)には、微粉体を助剤として用いて混合物を解砕する工程も含まれる。

該微粉体は、粉末洗剤組成物表面の被覆率の向上、粉末洗剤組成物の流動性と耐ケーキング性の向上の点から、その一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のもの

が好ましい。平均粒径は、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所（株）製）、又は顕微鏡観察により測定される。

該微粉体は、アルミノケイ酸塩が望ましく、珪酸カルシウム、二酸化ケイ素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性シリケート化合物等のシリケート化合物のような無機微粉体や、一次粒子が $10\mu\text{m}$ 以下の金属石鹸も用いることができる。

また、該微粉体が高いイオン交換能や高いアルカリ能を有することが洗浄力の点で好ましい。

微粉体の使用量としては、流動性及び使用感の点で粉末洗剤組成物 100 重量部に対して好ましくは $0.5\sim 40$ 重量部、より好ましくは $1\sim 30$ 重量部、特に好ましくは $2\sim 20$ 重量部である。

工程（B）で用いられる混合機は、添加する微粉体の分散性の向上、解砕効率の向上の点から例えば、混合機内に高速回転する解砕翼を備えているものが好ましい。

また、混合機内の温度は目的に応じて任意に設定すればよいが、本発明の界面活性剤組成物の進入硬度が 100 g/cm^2 以上の温度範囲であれば微粉体添加量の低減、解砕効率の向上の点から有利である。

粉末洗剤組成物の物性は、以下のものが適している。

（１）嵩密度は、好ましくは $500\sim 1000\text{ g/L}$ 、より好ましくは $600\sim 1000\text{ g/L}$ 、特に好ましくは $650\sim 850\text{ g/L}$ である。該嵩密度の測定方法は、ベース顆粒と同様である。

（２）平均粒径は、好ましくは $150\sim 500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $180\sim 350\mu\text{m}$ である。該平均粒径の測定方法は、ベース顆粒と同様である。

（３）洗剤粒子群の好ましい形態：単核性洗剤組成物

本発明において製造される粉末洗剤組成物の好ましい形態は、単核性洗剤組成物である。ここで、単核性洗剤組成物とは、ベース顆粒を核として製造された洗

剤組成物であって、実質的に1個の洗剤粒子の中に1個のベース顆粒を核として有する洗剤組成物をいう。

洗剤組成物の単核性を表す指標として、下式で定義される粒子成長度を用いることができる。ここで言う単核性洗剤組成物は、粒子成長度が、1.5以下、好ましくは1.3以下である。

粒子成長度 = (工程(B)にて得られる洗剤組成物の平均粒径) / (ベース顆粒の平均粒径)

かかる単核性洗剤組成物は粒子間の凝集が抑制されているため、所望の粒径範囲外の粒子(凝集粒子)が生成することなく、溶解性に優れた洗剤組成物が得られるという利点を有する。

(4) 耐ケーキング性は、好ましくは篩通過率が90%以上、より好ましくは95%以上である。耐ケーキング性の試験法は、濾紙(ADVANTEC社製No. 2)で長さ10.2cm×幅6.2cm×高さ4cmの天部のない箱を作り、四隅をステーブラーでとめた。試料50gを入れた該箱の上にアクリル樹脂板(15g)と鉛板(250g)をのせた。これを温度35℃、湿度40%の雰囲気下で2週間放置した後のケーキング状態について下記の通過率を求めることによって行った。

<通過率> 試験後の試料を篩(JIS Z 8801規定の目開き4760μm)上に静かにあけ、通過した粉末重量を計り、試験後の試料に対する通過率(%)を求めた。

(5) シミ出し性は、下記の試験法による評価が好ましくは2ランク以上、より好ましくは1ランクであれば搬送系での機器への非イオン性界面活性剤含有粉末の付着防止、容器にシミ出し防止の工夫が不要となり好ましい。

シミ出し性の試験法：耐ケーキング試験と同様の方法で、2週間及び1ヵ月保存した時の濾紙の容器の底部(粉体と非接触面)でのシミ出し状態を目視評価した。評価は、底部の濡れ面積で判定し、下記の1～5ランクとした。

ランク 1 : 濡れていない。ランク 2 : 1 / 4 程度の面が濡れていた。ランク 3 : 1 / 2 程度の面が濡れていた。ランク 4 : 3 / 4 程度の面が濡れていた。ランク 5 : 全面が濡れていた。

(6) 洗剤組成物の溶解率は、好ましくは 90 % 以上、より好ましくは 95 % 以上である。溶解率の測定方法は次の通りである。

5℃に冷却した 7 l、2 mg CaCO₃ / L に相当する 1 L の硬水 (Ca / Mg のモル比 7 / 3) を 1 L ビーカー (内径 105 mm、高さ 150 mm の円筒型、例えば岩城硝子社製 1 L ガラスビーカー) の中に満たし、5℃の水温をウォーターバスにて一定に保った状態で、攪拌子 (長さ 35 mm、直径 8 mm、例えば型式 : ADVANTEC 社製、テフロン丸型細型) にて水深に対する渦巻きの深さが約 1 / 3 となる回転数 (800 rpm) で攪拌する。1.0000 ± 0.0010 g となるように縮分・秤量した洗剤組成物を攪拌下に水中に投入・分散させ攪拌を続ける。投入から 60 秒後にビーカー中の洗剤組成物分散液を重量既知の JIS Z 8801 (ASTM No. 200 に相当) 規定の目開き 74 μm の標準篩 (直径 100 mm) で濾過し、篩上に残留した含水状態の洗剤組成物を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。尚、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を 10 ± 2 秒とする。回収した洗剤組成物の溶残物を 105℃に加熱した電気乾燥機にて 1 時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター (25℃) 内で 30 分間保持して冷却する。冷却後、乾燥した洗剤の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、次式によって洗剤組成物の溶解率 (%) を算出する。尚、重量の測定は精密天秤を用いて行うこととする。

$$\text{溶解率 (\%)} = \{1 - (T / S)\} \times 100$$

(S : 洗剤組成物の投入重量 (g) ; T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上に残存する洗剤組成物の溶残物の乾燥重量 (乾燥条件 : 105℃の温度下に 1 時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター (25℃) 内で 30 分間保持する。) (g) 。)

実施例

調製例 1

表 1 に示すポリオキシエチレンアルキルエーテル 100 重量部とポリエチレングリコール 5 重量部を混合し、80℃に加熱、攪拌して界面活性剤組成物 1 を調製した。

調製例 2

80℃に加熱した上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル 100 重量部と水 17.8 重量部とパルミチン酸 9.2 重量部を混合し、48%水酸化ナトリウムを 3 重量部添加、攪拌して界面活性剤組成物 2 を調製した。

調製例 3

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル 100 重量部、水 14 重量部、上記ポリエチレングリコール 5 重量部を混合し、80℃に加熱し、48%水酸化ナトリウム水溶液 1.5 重量部と 80℃に加熱した上記パルミチン酸 4.6 重量部とを添加、攪拌して界面活性剤組成物 3 を調製した。

調製例 4

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル 100 重量部と上記ポリエチレングリコール 20 重量部を混合し、80℃に加熱、攪拌して、そこへドデシルベンゼンスルホン酸 93.6 重量部と 48%水酸化ナトリウム水溶液 24.2 重量部を添加、攪拌して界面活性剤組成物 4 を調製した。

調製例 5

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル 100 重量部と上記パルミチン酸 9

、 2 重量部、水 8 重量部を 8 0 °C に加熱混合し、そこへ上記ドデシルベンゼンスルホン酸 9 3. 6 重量部と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 7. 2 重量部を添加、攪拌して界面活性剤組成物 5 を調製した。

調製例 6

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル 1 0 0 重量部と上記ポリエチレングリコール 1 0 重量部、パルミチン酸 9. 2 重量部、水 7 重量部を混合し、8 0 °C に加熱、攪拌して、そこへ上記ドデシルベンゼンスルホン酸 9 3. 6 重量部と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 7 重量部を添加し、界面活性剤組成物 6 を調製した。

調製例 7

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル 1 0 0 重量部と、パルミチン酸 4. 6 重量部、ステアリン酸 4. 6 重量部、水 1 2. 5 重量部を混合し、8 0 °C に加熱、攪拌して、そこへ上記ドデシルベンゼンスルホン酸 2 8 重量部と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 重量部を添加し、界面活性剤組成物 7 を調製した。

調製例 8 ~ 1 3

調製例 5 と同様の方法で、界面活性剤組成物 8 ~ 1 3 を調製した。

調製例 1 4

表 1 に示す E P E ノニオンを用い、調製例 5 と同様の方法で、界面活性剤組成物 1 4 を調製した。

調製例 1 5

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルをそのまま界面活性剤組成物 1 5 と

した。

調製例 16

調製例 4 と同様の方法で界面活性剤組成物 16 を調製した。

調製例 17

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル 100 重量部を 80℃に加熱し、そこへ上記ドデシルベンゼンスルホン酸 168 重量部と 48%水酸化ナトリウム水溶液 43.5 重量部を添加、攪拌し、水分の一部を加熱蒸発させて界面活性剤組成物 17 を調製した。

得られた界面活性剤組成物 1～17（実施例は 1～14、比較例は 15～17）の組成、物性を表 1～3 に示す。

表 1

		界面活性剤組成物																
組成（重量部）		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
a)	ポリオキシエチレン アルキルエーテル	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	100	100	100
	EPE ノニオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
c)	PEG ^{*3}	5	—	5	20	—	10	—	30	10	5	5	—	—	10	—	—	—
	ラウリン酸Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	パルミチン酸Na	—	10	5	—	10	10	5	—	5	15	15	5	8	5	—	—	—
	ステアリン酸Na	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イソオクタン酸Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—
b)	L A S — Na	—	—	—	100	100	100	30	150	130	30	30	100	100	130	—	100	180
d)	水	—	20	15	18	28	27	20	27	32	9	19	28	28	32	—	18	30
粘度（Pa・s）		0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	3.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	— ^{*1}
流動点（℃）		45	65	72.5	45	55	57.5	65	45	42.5	80	82.5	47.5	67.5	40	25	10	95
進入硬度 （g/cm ² ）		980	2540	2280	1290	1550	2030	2810	1740	1830	1040	2720	1360	2220	1810	52 ^{*2}	8 ^{*2} 10 ^{*2}	12 ^{*2} 14 ^{*2}

* 1 : 100℃では1.5 Pa・sであった。90℃では測定できなかった。

* 2 : 20℃でのデータである。 * 3 : ポリエチレングリコール

ここで、ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、花王（株）製、商品名：エマルゲン 108 KM（エチレンオキサイド平均付加モル数：8.5、アルキル鎖の炭素数：12～14、融点：18℃）を用いた。EPEノニオンとしては、花王（株）製、商品名：エマルゲン LS-106（融点0℃以下）を用いた。ポリエチレングリコールとしては、花王（株）製、商品名：K-PEG 6000（平均分子量：8500、融点：60℃）を用いた。ドデシルベンゼンスルホン酸としては、花王（株）製、商品名：ネオペレックス FSを用いた。ラウリン酸としては、花王（株）製、商品名：ルナック L-98を用いた。パルミチン酸としては、花王（株）製、商品名：ルナック P-95を用いた。ステアリン酸としては、花王（株）製、商品名：ルナック S-98を用いた。エイコサン酸としては、和光純薬（株）製を用いた。

界面活性剤組成物 1～17については、該組成物の流動点より高い温度範囲において、温度上昇に対して該組成物の粘度が単調減少となる傾向が確認された。表 1 に示す該組成物の粘度は、製造上のハンドリング性及び界面活性剤の安定性の点から 90℃における値を示した。ここで、界面活性剤組成物 10 に水をさらに添加してなる界面活性剤組成物 11 は、水の添加により減粘され、よりハンドリングしやすくなった。尚、該組成物 17 の粘度は、90℃においては測定不可であり、100℃で 1.5 Pa・s の値を得た。

界面活性剤組成物 1～17 の進入硬度は 35℃で測定した値を示した。但し、該組成物 15～17 は、該組成物の流動点より低く a) 成分の融点より高い温度範囲において 100 g/cm² 以上の値は確認されなかった（参考値として 20℃における進入硬度の値も記す。）。）。。

表 2 に、界面活性剤組成物 6 と 16 の各温度における進入硬度と該硬度の変化率を示す。該組成物 6 においては、その流動点（57.5℃より低い温度から a) 成分の融点（18℃）より高い温度の範囲で、進入硬度は急激に立ち上がり、その変化率は 50 g/cm²・℃以上を示した。該組成物 1～5、7～14 にお

いても同様の傾向が確認できた。これに対し、該組成物 16 は、a) 成分の融点より高い温度範囲において進入硬度の急激な変化は確認できず、その変化率も $2 \text{ g/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 以下であった。該組成物 15、17 においても同様の傾向が確認できた。

表 2

		進入硬度 (g / c m ²)				
		20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
界面活性劑組成物	6	3820	3150	2640	2030	1240
	16	10	9	9	8	2
		進入硬度 (g / c m ²)				
		45℃	50℃	55℃	60℃	65℃
	6	750	480	3	0	0
	16	0	0	0	0	0

表 3 に界面活性剤組成物 6、16 の各温度における粘度を示す。

表 3

		粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)					
		40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
界面活性剤組成物	6	測定不可	測定不可	1.2	0.4	0.2	0.2
	16	1.5	0.8	0.3	0.2	0.2	0.2

製造例 1

下記の製造方法に従い洗剤粒子（粉末洗剤組成物）を得た。表 1 記載の界面活性剤組成物 1 を 80℃にした。次に、レディデミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に表 4 記載のベース顆粒 1 を 80 重量部と、ベース顆粒 1 以外の粉体原料を 20 重量部を投入し、主軸（150 rpm）とチョッパー（4000 rpm）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 80℃の温水を 10 L / 分で流した。そこに、上記界面活性剤組成物 30 重量部を 2 分間で噴霧し（噴霧条件：スプレーイングシステムスジャパン（株）製、TP 80015-SS、噴霧圧力 2.8 kg/cm²）、その後 4 分間攪拌を行い排出し、洗剤粒子 1 a を 4 kg 得た。

表 4

		粉 末 洗 剤 組 成 物 （ 重 量 部 ）																		
		1a	1b	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
界面活性剤組成物（重量部）	1	30	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	7	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—
	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—
	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—
	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—
	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—
	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27	—	—
	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—
	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35
粉体原料																				
炭酸Na*1	20	—	30	20	20	20	10	20	20	20	—	20	20	10	10	20	20	20	20	20
結晶性アルミナ酸塩*2	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無定型アルミナ酸塩*3	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ベース顆粒1*4	80	—	—	80	80	80	90	80	80	80	100	80	80	90	90	80	80	80	80	80
ベース顆粒2*5	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
微粉体*7																				
結晶性アルミナ酸塩*2	—	10	10	—	5	10	5	—	—	—	5	5	—	5	5	—	10	10	25	
無定型アルミナ酸塩*3	—	—	—	5	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—	
結晶性シリケート*6	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

ここで、炭酸ナトリウム（＊１）としては、セントラル硝子（株）製のデンス灰（平均粒径：290 μm ）を用いた。結晶性アルミノケイ酸塩（＊２）としては、ゼオライト４Ａ型（平均粒径：3.5 μm ）を用いた。無定形アルミノケイ酸塩（＊３）としては、特開平９－１３２７９４号公報記載の調製例２を平均粒径8 μm に粉碎して用いた。その組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ であった。ベース顆粒１（＊４）は、嵩密度：0.62 g/mL、平均粒径：225 μm 、組成：ゼオライト／ポリアクリル酸Na／炭酸Na／硫酸Na／水＝50／10／20／15／5のものを用いた。ベース顆粒２（＊５）は、嵩密度：0.69 g/mL、平均粒径：215 μm 、組成：ゼオライト／ポリアクリル酸Na／硫酸Na／水＝70／10／15／5のものを用いた。結晶性シリケート（＊６）はクラリアントトクヤマ社製のNa-SKS-6（ $\delta\text{-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ）を平均粒径8 μm に粉碎して用いた。微粉体（＊７）は表面被覆剤であった。

更に、この洗剤粒子の表面に10重量部の結晶性アルミノ珪酸塩で表面被覆を行った。得られた洗剤粒子は、流動性の点でさらに良好となった。

得られた洗剤粒子（洗剤粒子１b）の物性を表５に示す。

表 5

		粉末洗剤組成物						
		1 a	1 b	2	3	4	5	6
物 性	平均粒径 (μm)	235	240	370	250	255	260	245
	嵩密度(g/mL)	0.62	0.71	0.70	0.68	0.70	0.72	0.73
	粒子成長度	1.0	1.1	1.7	1.1	1.1	1.2	1.1
	洩出し性(2週間保存)	2	1-2	1-2	1-2	1	1	1
	洩出し性(1ヶ月間保存)	2	2	2	2	1-2	1-2	1-2
	ケーキング性(2週間保存) [%]	90	95	96	93	100	100	100
	溶解率 [%]	93	93	87	90	92	90	95
		粉末洗剤組成物						
		7	8	9	10	11	12	13
物 性	平均粒径 (μm)	275	285	290	230	315	250	240
	嵩密度(g/mL)	0.76	0.72	0.80	0.71	0.78	0.74	0.70
	粒子成長度	1.2	1.3	1.3	1.0	1.4	1.1	1.1
	洩出し性(2週間保存)	1	1-2	1	1	1-2	1	1
	洩出し性(1ヶ月間保存)	1	2	1-2	1	2	1	1-2
	ケーキング性(2週間保存) [%]	100	95	100	100	100	100	100
	溶解率 [%]	90	91	90	99	90	93	97
		粉末洗剤組成物						
		14	15	16	17	18		
物 性	平均粒径 (μm)	270	260	230	265	350		
	嵩密度(g/mL)	0.72	0.70	0.62	0.68	0.71		
	粒子成長度	1.2	1.2	1.0	1.2	1.6		
	洩出し性(2週間保存)	1	1	3-4	3	2-3		
	洩出し性(1ヶ月間保存)	1-2	1	4	4	4		
	ケーキング性(2週間保存) [%]	100	100	55	72	85		
	溶解率 [%]	85	95	93	92	85		

製造例 2 ～ 18

表 4 記載の組成にて製造例 1 と同様の方法で洗剤粒子（洗剤粒子 2 ～ 18）を得た。得られた洗剤粒子の物性を表 5 に示す。尚、洗剤粒子 1 ～ 15 が実施例で、洗剤粒子 16 ～ 18 が比較例である。尚、界面活性剤組成物 17 を用いた比較例 18 では、高粘度のため界面活性剤組成物を噴霧することができず、界面活性剤組成物 17 を容器よりスパーテルでかき出し、造粒機に直接添加した。

得られた洗剤粒子の物性は、次のようにして求めた。平均粒径は、JIS Z 8801 の標準篩を用いて 5 分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から測定した。嵩密度は、JIS K 3362 の方法で測定した。シミ出し性は 2 週間後と 1 ヶ月間後の試料を、耐ケーキング性は 2 週間保存後の試料を測定対象とした。

尚、粒子成長度が 1.1 である粉末洗剤組成物 1b は、粒子成長度が 1.7 である粉末洗剤組成物 2 よりも溶解性の点で優れていた。また、粉体原料全てがベース顆粒からなる粉末洗剤組成物 10 は、溶解性が特に優れていた。また、炭素数が 20 以上の脂肪酸塩を含まない粉末洗剤組成物 6 は、炭素数 20 のエイコサン酸ナトリウムを含む粉末洗剤組成物 14 より溶解性に優れていた。さらに、平均炭素数が 14 の脂肪酸塩を含む粉末洗剤組成物 13 は、平均炭素数が 16 の脂肪酸塩を含む粉末洗剤組成物 6 より溶解性に優れていた。

均等物

当業者であれば、単なる日常的な実験手法によって、本明細書に記載された発明の具体的態様に対する多くの均等物を認識し、あるいは確認することができるであろう。そのような均等物は、下記請求の範囲に記載されるような本発明の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

本発明の洗剤組成物の製造に用いられる界面活性剤組成物は、製造時の温度範囲では容易に取り扱い得るに十分に低い粘度を有し、一方、洗剤組成物の保存時の温度範囲では非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制かつ洗剤組成物強度の向上のために該界面活性剤組成物が硬化する、という特性を併せ持つことができる。さらにこれを用いて非イオン性界面活性剤のシミ出しが少ないかつ洗剤組成物の粒子強度が高く耐ケーキング性に優れた洗剤組成物を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. a) 30℃以下に融点を有する非イオン性界面活性剤、

b) スルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤、及び

c) a) 成分の固定化剤

を含有する界面活性剤組成物であって、b) 成分の配合量が、a) 成分100重量部に対し0～300重量部で、c) 成分の配合量が、a) 成分100重量部に対し1～100重量部であり、かつ

(1) 界面活性剤組成物の流動点以上の温度で、該組成物の粘度が10 Pa・s以下となる温度域を有し、

(2) 界面活性剤組成物の流動点より低くa) 成分の融点より高い温度範囲において、該組成物の進入硬度が100 g/cm²以上となる温度域を有する、非液状の洗剤組成物用として配合され得る界面活性剤組成物。

2. 界面活性剤組成物の流動点より低くa) 成分の融点より高い温度範囲において、進入硬度の変化率(絶対値)が10 g/cm²・℃以上となる温度域を有する請求項1記載の界面活性剤組成物。

3. c) 成分が、

c-1) カルボン酸基又はリン酸基を有する陰イオン性界面活性剤(但し、スルホン酸基を有するものを除く。)及び/又は

c-2) 35℃以上の融点を有し、a) 成分と相溶性を有する化合物

である請求項1又は2記載の界面活性剤組成物。

4. c) 成分がc-1) 成分を含有する場合、さらに、d) 成分として水を界面活性剤組成物中5～25重量%含有する請求項3記載の界面活性剤組成物。

5. 請求項1～4いずれか記載の界面活性剤組成物100重量部に対して、粉体原料が20～2000重量部配合されてなる非液状の洗剤組成物。

6. 請求項1～4いずれか記載の界面活性剤組成物100重量部に対して、粉体原料が100～2000重量部配合されてなる粉末洗剤組成物。

7. 粉体原料の60重量%以上（但し、表面被覆剤を含む洗剤組成物の場合は、表面被覆剤の重量を除く。）が、ビルダーを含有する水スラリーを乾燥させて得られるベース顆粒からなる請求項6記載の粉末洗剤組成物。

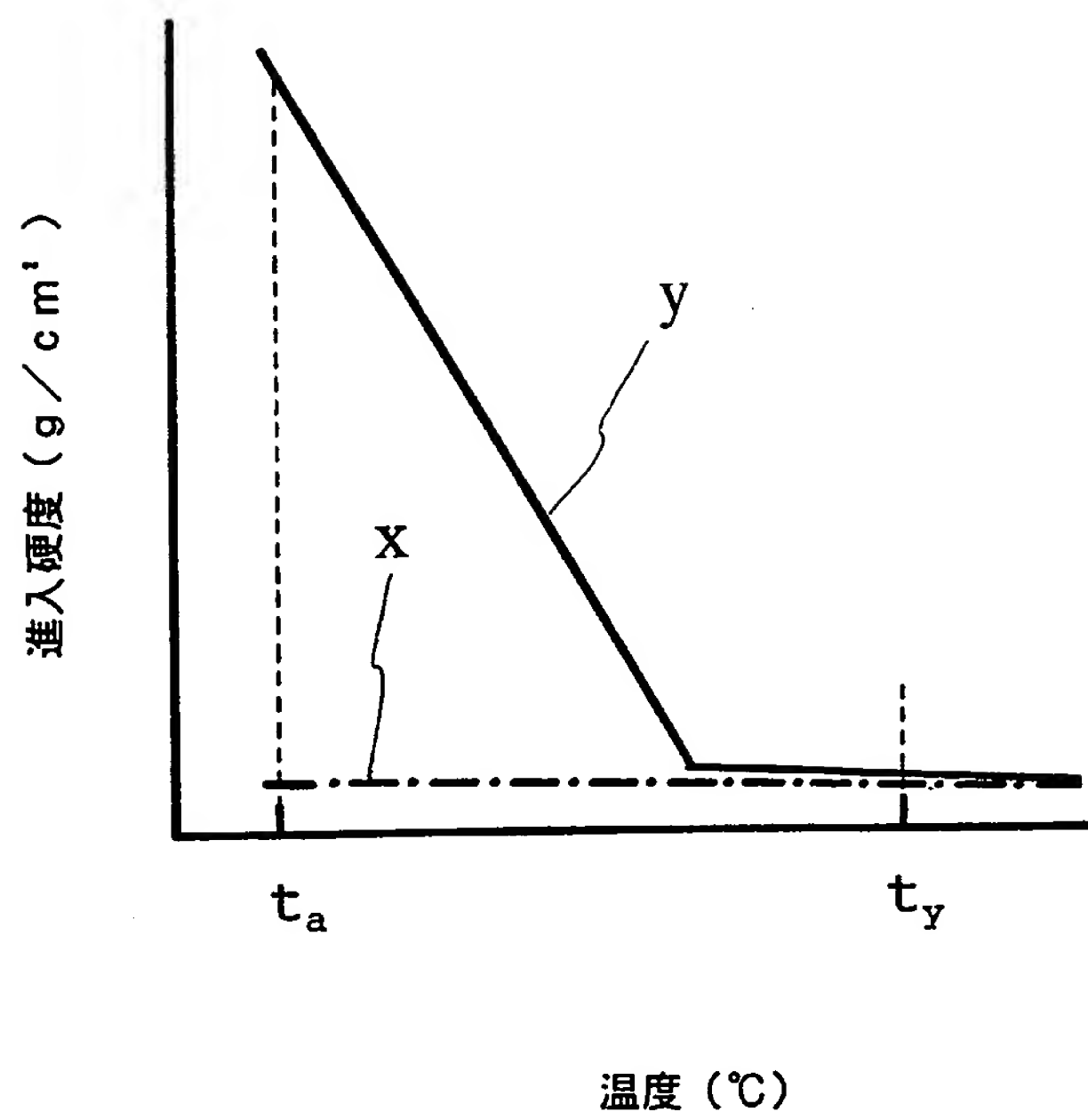
8. 粘度が10Pa・s以下となる温度にある請求項1～4いずれか記載の界面活性剤組成物を、粉体原料と混合する工程を含む非液状の洗剤組成物の製造方法。

9. 工程（A）：粘度が10Pa・s以下になる温度にある本発明の界面活性剤組成物を粉体原料と混合する工程、及び

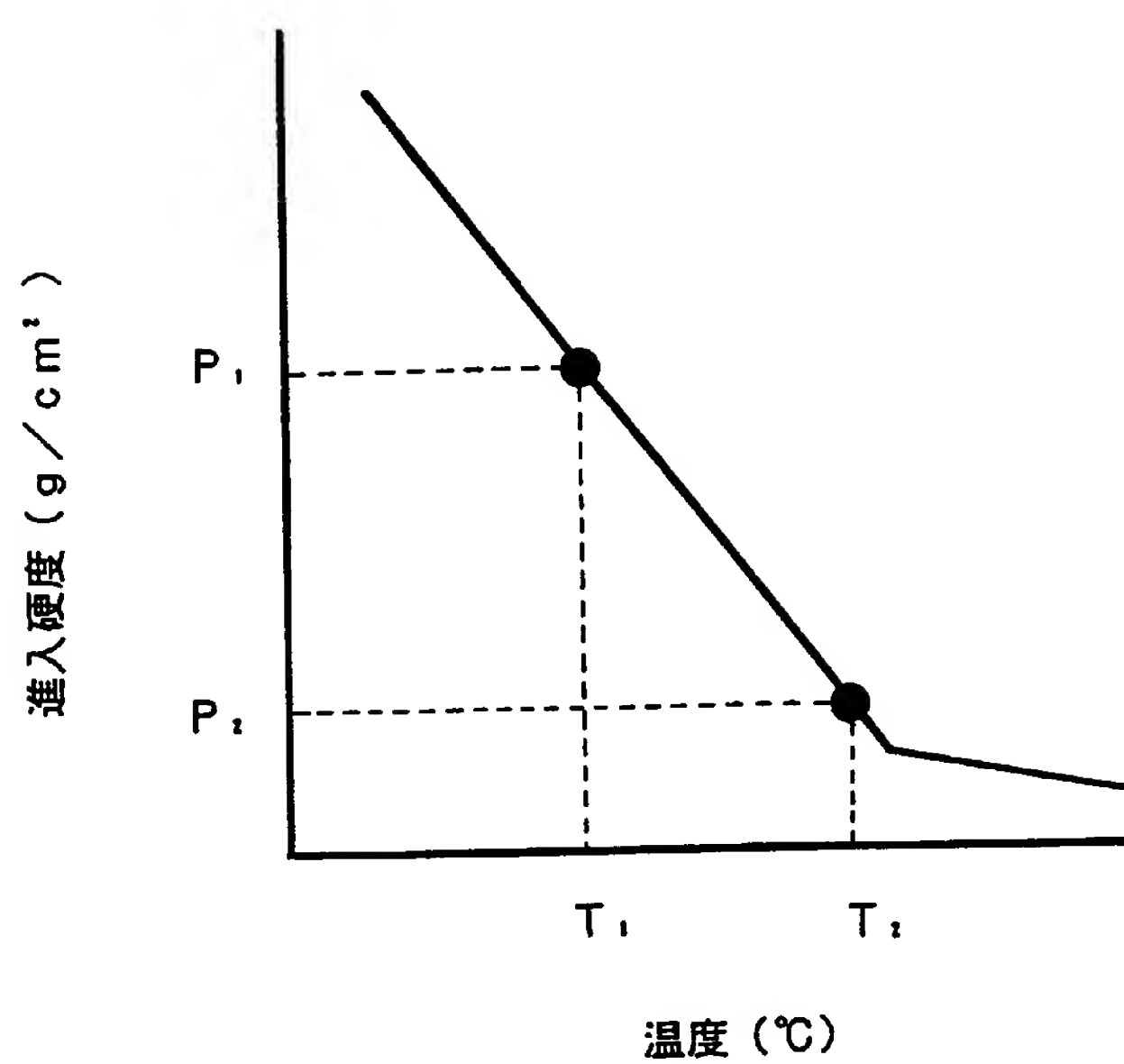
工程（B）：工程（A）で得られた混合物と微粉体とを混合し、粉末洗剤組成物の表面を該微粉体で被覆する工程を含んでなる製法により得られる粉末洗剤組成物であって、次式：

粒子成長度＝（工程（B）にて得られる洗剤組成物の平均粒径）／（ベース顆粒の平均粒径）

で算出される粒子成長度が1.5以下である粉末洗剤組成物。



第 1 図



第 2 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C11D17/06, 17/00, 1/83, 3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C11D17/06, 17/00, 1/83, 3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-279196, A (Kao Corp.), 28 October, 1997 (28. 10. 97), Claims ; Examples (Family: none)	1-9
X	JP, 9-194878, A (Kao Corp.), 29 July, 1997 (29. 07. 97), Claims ; Examples & WO, 97/17422, A1 & EP, 862611, A1	1-9
X	JP, 9-095697, A (Lion Corp.), 8 April, 1997 (08. 04. 97), Claims ; Examples (Family: none)	1-9
X	JP, 9-059699, A (Kao Corp.), 4 March, 1997 (04. 03. 97), Claims ; Examples (Family: none)	1-9
X	JP, 6-166896, A (Lion Corp.), 14 June, 1994 (14. 06. 94), Claims ; Examples (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
--------------------------------------	---	--------------------------	--

Date of the actual completion of the international search
5 August, 1999 (05. 08. 99)

Date of mailing of the international search report
17 August, 1999 (17. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02982

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-128599, A (Lion Corp.), 10 May, 1994 (10. 05. 94), Claims ; Examples (Family: none)	1-9
X	JP, 5-202398, A (Unilever N.V.), 10 August, 1993 (10. 08. 93), Claims ; Examples & EP, 534525, A1	1-9
X	JP, 3-269099, A (Unilever N.V.), 29 November, 1991 (29. 11. 91), Claims ; Examples (Family: none)	1-9
X	JP, 4-227700, A (Unilever N.V.), 17 August, 1992 (17. 08. 92), Claims ; Examples & EP, 451894, A1	1-9
X	JP, 1-247498, A (Henkel KGaA), 3 October, 1989 (03. 10. 89), Claims ; Examples & EP, 327963, A1 & DE, 3803966, A1	1-9
X	JP, 63-140000, A (Unilever N.V.), 11 June, 1988 (11. 06. 88), Claims ; Examples & EP, 267042, A1	1-9
X	JP, 63-069893, A (Henkel KGaA), 29 March, 1988 (29. 03. 88), Claims ; Examples & DE, 3630533, A1 & EP, 259741, A1 & US, 4820448, A	1-9
X	JP, 62-243695, A (Unilever N.V.), 24 October, 1987 (24. 10. 87), Claims ; Examples & EP, 242141, A1	1-9
PX	JP, 11-021595, A (Lion Corp.), 26 January, 1999 (26. 01. 99), Claims ; Examples (Family: none)	1-9
PX	JP, 10-158699, A (Kao Corp.), 16 June, 1998 (16. 06. 98), Claims ; Examples (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02982

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶

C11D17/06, 17/00, 1/83, 3/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶

C11D17/06, 17/00, 1/83, 3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-279196, A (花王株式会社), 28. 10月. 1 997 (28. 10. 97), 特許請求の範囲, 実施例 (パテント ファミリーなし)	1-9
X	JP, 9-194878, A (花王株式会社), 29. 7月. 19 97 (29. 07. 97), 特許請求の範囲, 実施例&WO, 97 /17422, A1&EP, 862611, A1	1-9
X	JP, 9-095697, A (ライオン株式会社), 8. 4月. 1 997 (08. 04. 97), 特許請求の範囲, 実施例 (パテント ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 08. 99

国際調査報告の発送日

17.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政 克

印

4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-059699, A (花王株式会社), 4. 3月. 1997 (04. 03. 97), 特許請求の範囲, 実施例 (パテントファミリーなし)	1-9
X	J P, 6-166896, A (ライオン株式会社), 14. 6月. 1994 (14. 06. 94), 特許請求の範囲, 実施例 (パテントファミリーなし)	1-9
X	J P, 6-128599, A (ライオン株式会社), 10. 5月. 1994 (10. 05. 94), 特許請求の範囲, 実施例 (パテントファミリーなし)	1-9
X	J P, 5-202398, A (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ), 10. 8月. 1993 (10. 08. 93), 特許請求の範囲, 実施例&EP, 534525, A1	1-9
X	J P, 3-269099, A (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ), 29. 11月. 1991 (29. 11. 91), 特許請求の範囲, 実施例 (パテントファミリーなし)	1-9
X	J P, 4-227700, A (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ), 17. 8月. 1992 (17. 08. 92), 特許請求の範囲, 実施例&EP, 451894, A1	1-9
X	J P, 1-247498, A (ヘンケル・コマンデイツトゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン), 3. 10月. 1989 (03. 10. 89), 特許請求の範囲, 実施例&EP, 327963, A1 &DE, 3803966, A1	1-9
X	J P, 63-140000, A (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ), 11. 6月. 1988 (11. 06. 88), 特許請求の範囲, 実施例&EP, 267042, A1	1-9
X	J P, 63-069893, A (ヘンケル・コマンデイツトゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン), 29. 3月. 1988 (29. 03. 88), 特許請求の範囲, 実施例&DE, 3630533, A1&EP, 259741, A1&US, 4820448, A	1-9
X	J P, 62-243695, A (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ), 24. 10月. 1987 (24. 10. 87), 特許請求の範囲, 実施例&EP, 242141, A1	1-9
PX	J P, 11-021595, A (ライオン株式会社), 26. 1月. 1999 (26. 01. 99), 特許請求の範囲, 実施例 (パテントファミリーなし)	1-9
PX	J P, 10-158699, A (花王株式会社), 16. 6月. 1998 (16. 06. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (パテントファミリーなし)	1-9